

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA

*Luiz Guimarães Lima*  
*Ud. H. F. Silva*  
*H. Rocha*

*FZVL*



OBTENÇÃO DOS POTENCIAIS DE DEFORMAÇÃO  
DO NIOBIO, VIA MÉTODO K K R

EDISON ZACARIAS DA SILVA

Tese apresentada ao Instituto de Física da  
Universidade de São Paulo, para obtenção  
do título de Mestre em Ciências.

SBI-IFUSP



305488.010905

SÃO PAULO  
1976

530.41  
55860  
M-2

Handwritten signature or mark

AZVL

A

meus pais

## MEUS AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr. Luiz Guimarães Ferreira, pela orientação segura, e pela sua contribuição ã nos sa formação.

À Prof.<sup>a</sup> Dina Lida e ao Prof.Dr. Augusto Agostinho Neto, pelo auxílio na parte computacional.

Ao Prof.Dr. José Rezende Pereira Neto, pela discussão de algumas partes deste trabalho.

À Regina Keiko Obata, pelo carinho e esmero com que tratou a apresentação gráfica.

Ao Sr. Bruno Manzon, pelo trabalho de impressão.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelas bolsas de Iniciação Científica e Aperfeiçoamento concedidas.

A todos os amigos pelo apoio e incentivo.

## ABSTRACT

In this work we describe a way to include in a K.K.R. calculation, the simultaneous calculations of the deformation potentials for cubic crystals. This is done without changing the structure factors of the method.

An application of this procedure was made for Niobium, for two approximations of the exchange term.

Finally the results are compared with the literature.

## RESUMO

Neste trabalho descrevemos uma maneira de incluir no método K.K.R. o cálculo simultâneo dos potenciais de deformação para cristais cúbicos. Isto é feito sem alterar os fatores de estrutura do método.

Uma aplicação deste procedimento é feita para o Nióbio, para duas aproximações do potencial de exchange.

Finalmente, os resultados são comparados com os da literatura.

# I N D I C E

	pág.
INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO I - HISTÓRICO DO DESENVOLVIMENTO DO CÁLCULO DE ESTRUTURAS ELETRÔNICAS EM SÓLIDOS .....	2
CAPÍTULO II - O MÉTODO K.K.R. ....	8
II.1 - Generalidades .....	8
II.2 - Descrição do Método .....	9
CAPÍTULO III - O POTENCIAL .....	16
III.1 - O Potencial de Exchange .....	16
III.1a - Aproximação de Slater ...	16
III.1b - Aproximação de Gaspar- -Kohm-Sham.....	17
III.2 - O Potencial Esférico Simétrico ...	18
III.2 - O Potencial $V_{II}$ .....	20
CAPÍTULO IV - POTENCIAIS DE DEFORMAÇÃO .....	22
IV.1 - Propósito .....	22
IV.2 - Definição dos Potenciais de Deforma- ção .....	23
IV.3 - Os Potenciais de Deformação no M <sup>eto</sup> do K.K.R. ....	24
CAPÍTULO V - RESULTADOS E CONCLUSÕES .....	34
V.1 - Sobre o Material .....	34
V.2 - Cálculos Computacionais .....	35
V.3 - Confiabilidade do Método dos Poten- ciais de Deformação .....	36
V.4 - Resultados do Presente Trabalho ....	38
V.5 - Comparação com Resultados de Outros Autores .....	38
V.6 - Conclusões .....	44
APÊNDICE A - OBTENÇÃO DOS FATORES DE ESTRUTURA .....	47
APÊNDICE B - MÉDIA ESFÉRICA EM TORNO DE UM CENTRO, DE UMA FUNÇÃO ESFERICAMENTE SIMÉTRICA EM TOR- NO DE OUTRO CENTRO .....	49
REFERÊNCIAS .....	50

## I=N=T=R=O=D=U=C=Ã=O

O presente trabalho consiste na obtenção dos níveis de energia e dos potenciais de deformação para um cristal de estrutura cúbica.

A razão da escolha do método K.K.R. se deve ao fato de que, para materiais de estrutura fechada, este tem se mostrado o mais prático. Aliado a este fato, a inclusão dos potenciais de deformação neste método pode ser feita de maneira bastante simples, sem alterar os fatores de estrutura.

Podemos dividir nosso trabalho da seguinte maneira:

- 1) Discussão geral sobre o problema do cálculo de níveis de energia eletrônicos em sólidos (Capítulo I).
- 2) Descrição do método K.K.R. (Capítulo II).
- 3) Obtenção do potencial cristalino (Capítulo III).
- 4) Inclusão dos potenciais de deformação no método K.K.R. para cristais cúbicos (Capítulo IV).
- 5) Aplicação do formalismo para o Nióbio, onde os resultados são estudados para duas aproximações do potencial de exchange, a de Slater e a de Gaspar-Kohn-Sham. Uma comparação com a literatura é feita, onde fica patente a vantagem deste sobre outros métodos (Capítulo V).

## C A P Í T U L O I

### HISTÓRICO DO DESENVOLVIMENTO DO CÁLCULO DE ESTRUTURAS ELETRÔNICAS EM SÓLIDOS

Neste resumo que fazemos do desenvolvimento do cálculo de estruturas eletrônicas em sólidos, mencionaremos apenas os métodos que se enquadram na classe dos chamados métodos exatos (primeiros princípios) deixando de lado os métodos semi-empíricos do tipo pseudopotencial.

Num cálculo de estrutura eletrônica, estamos interessados na obtenção dos níveis de energia e nas funções de onda de um elétron no potencial eletrostático periódico da rede cristalina. Neste ponto, estamos usando a aproximação de Born-Oppenheimer, que consiste na separação da hamiltoniana do cristal, uma para os elétrons e uma para a rede. Este problema será discutido nas próximas seções.

Uma primeira idéia para se resolver o problema dos níveis de um elétron em um sólido seria pela expansão da função de onda em ondas planas. A priori, a idéia é boa, pois as ondas planas, formam um conjunto completo, que satisfaz as condições de Bloch e a expansão de qualquer função pode ser feita usando-se esta base. O grande problema aqui é que essa expansão perto dos núcleos é muito pobre, sendo o método assim descrito, inaplicável.

O primeiro método proposto em 1933 por Wigner e Seitz (1) e independentemente por Slater (2) em 1934, foi o método celular. Neste método o cristal é dividido em poliedros (que são as células de Wigner-Seitz do cristal), onde a função tentativa é tomada como uma superposição de soluções de um po-

tencial esférico simétrico. Neste método duas condições devem ser satisfeitas pelas funções de onda:

a) A função e sua derivada devem ser contínuas nas fronteiras da célula.

b) A função de onda deve satisfazer as condições de Bloch na fronteira da célula.

Aqui podemos ver que se a primeira condição é satisfeita, a segunda condição não é automaticamente satisfeita, sendo então, imposta somente para alguns pontos isolados na fronteira da célula.

Apesar do sucesso que foi na época, evidenciando propriedades de condutividade para metais, e de isolante para o caso do diamante, cálculo este efetuado por Kimball (3) em 1935, o método apresentava problemas. Foi mostrado por Schockley (4) em 1937 com o teste da rede vazia, que as faixas calculadas pelo método celular apresentavam um "gap" maior que o calculado por Slater para o sódio metálico.

Neste ponto seria oportuno lembrar que recentemente vários autores tem tentado retomar o estudo do método celular. Altmann (5) e colaboradores, tentando aperfeiçoar o método, e Leite (6), que, usando a formulação de Slater, mostra que um dos maiores problemas, a sensibilidade dos autovalores com a escolha dos pontos da célula de Wigner-Seitz, acontecia devido a convergência não ter sido atingida. Quanto a competitividade deste com métodos já estabelecidos como A.P.W. e K.K.R. só poderá ser discutida quando o método for utilizado de maneira sistemática.

Com o intuito de resolver estas dificuldades do método celular, foi proposto por Slater (7) em 1937, o método da "Onda Plana Aumentada" (A.P.W.), onde é feita uma mistura do método celular e do método das ondas planas. Neste método

todo a célula de Wigner-Seitz é devida em duas regiões:

Região 1 - Formada por esferas que não se superpõem e centradas nos átomos. Nesta região, a função tentativa é tomada idêntica a do método celular.

Região 2 - Formada pelos interstícios das esferas. Nesta região, a função tentativa é escrita como uma superposição de ondas planas.

Frequentemente usa-se um potencial esférico simétrico dentro das esferas e constante na região intersticial. A este tipo de potencial chamamos de aproximação "muffin-tin".

A onda plana aumentada como definida acima, satisfaz automaticamente as condições de Bloch.

A equação secular do problema é obtida impondo-se a continuidade das funções tentativas na superfície das esferas. A equação secular fica escrita como função dos vetores  $\vec{k}$  do espaço recíproco, sendo sua dimensão igual ao número destes vetores.

Este método, apesar de publicado em 1937, só começou a ser utilizado de maneira sistemática na década de cinquenta, com o advento dos computadores eletrônicos.

Apesar dos resultados obtidos com o método A.P.W. serem bastante bons para vários materiais, ele apresenta falhas. A aproximação "muffin-tin" para o potencial cristalino, é bastante grosseira para materiais de baixo fator de empilhamento. A maneira de solucionar este problema, é a inclusão do potencial verdadeiro, que é relativamente simples neste método.

A convergência neste método é relativamente lenta, um problema que é normalmente solucionado com as técnicas fornecidas pela teoria de grupos.

Vários autores nos últimos anos tem tentado modificações no esquema de Slater, com o intuito de resolver problemas inerentes ao método e acelerar sua convergência. Podemos citar aqui os trabalhos de Leigh <sup>(8)</sup> de 1956 e de Schlosser e Marcus <sup>(9)</sup> de 1963, onde formas variacionais são propostas e as equações seculares obtidas são estudadas em função de parâmetros variacionais.

Mais recentemente, Ferreira <sup>(10)</sup> e colaboradores generalizaram o método A.P.W. pela inclusão de um parâmetro variacional. A escolha do melhor valor do parâmetro foi feita com o auxílio de critérios. Deste estudo concluiu-se que o melhor valor para o parâmetro era aquele que levava ao A.P.W. de Slater. Um ponto positivo deste estudo foi a inclusão da continuidade das derivadas das funções tentativas como um critério de convergência e confiabilidade dos autovalores e autovetores obtidos.

O outro método que é competitivo se não melhor que o A.P.W. é o método K.K.R. proposto por Korringa <sup>(11)</sup> em 1947 e por Kohn e Rostoker <sup>(12)</sup> em 1954, e que consiste em separar a célula de Wigner-Seitz como fez Slater, considerando na região 1 a mesma expansão do método celular, e na região 2, uma função que é a superposição das ondas espalhadas por todos os átomos da rede. Nesta região, o potencial é considerado constante, e as funções tentativas (ondas espalhadas) são obtidas usando-se a técnica da função de Green.

Aqui, para obtenção da equação secular, impõe-se a continuidade das derivadas logarítmicas das funções tentativas na superfície das esferas. Nesta formulação a matriz secular depende dos números quânticos  $l$ ,  $m$ , e sua dimensão é  $(l_{MAX} + 1)^2$  sendo  $l_{MAX}$  o valor máximo do número quântico  $l$  usado.

Pelo fato do método K.K.R. impor sua convergência nos números quânticos  $l, m$  ao invés dos vetores  $\vec{k}$  do método A.P.W. esta deve ser uma representação que converge mais rapidamente para a solução exata na região dentro das esferas. Daí, materiais com orbitais bastante concentrados devem ser melhor descritos pelo método K.K.R. (14).

Quando se discute o problema da convergência destes métodos fica patente uma das principais vantagens do método K.K.R. sobre o A.P.W.; este fato já foi mencionado na literatura (15), e também foi verificado por nós que no método K.K.R., usando-se  $l_{MAX} = 2$  o que corresponde a uma matriz de dimensão nove, obtem-se energias com erro menor que 0,001 Ry para materiais de estruturas f.c.c. e b.c.c., enquanto para a mesma precisão na determinação das energias no método A.P.W. precisa-se de 27 e 43 ondas planas aumentadas, respectivamente (16).

Um problema mencionado por Segalle e Ham (15) como desvantagem do método K.K.R. era a dificuldade da inclusão de correções ao potencial "muffin-tin". Este problema foi parcialmente resolvido por Ferreira (28) usando um método variacional.

Como já dissemos, para a classe de materiais onde a aproximação "muffin-tin" é boa, o método K.K.R. é o que apresenta melhor convergência. Para os materiais de estrutura aberta, o método A.P.W. passa a ser competitivo com o K.K.R., pois quando se inclui correções não "muffin-tin", é necessário aumentar a dimensão das matrizes para o K.K.R.

O método K.K.R. é bastante versátil, como foi mostrado por Johnson (17) com sua generalização do mesmo para aplicação em estruturas não periódicas, e que ficou conhecido como método do espalhamento múltiplo. Este método, quando usado para o cálculo de estrutura eletrônica de macromoléculas,

se mostra centenas de vezes mais rápido que métodos do tipo L.C.A.O.

Neste trabalho, utilizamos o método K.K.R. na aproximação "muffin-tin", pois o material em estudo tem estrutura b.c.c., sendo portanto, razoável esta aproximação. Como o material possui orbitais  $d$  de condução, e estamos interessados na obtenção do parâmetro de campo cristalino cúbico, a utilização do método parece oportuna, pois na literatura só existem cálculos O.P.W. (18) e A.P.W. (19,20) e uma comparação com estes métodos nos parece interessante.

C=A=P=Í=T=U=L=O=II

O MÉTODO K.K.R.

II.1 - Generalidades

Neste ponto estamos interessados em resolver o problema de um elétron submetido ao potencial periódico da rede.

Aqui, a rede é mantida estática. Isto significa que os níveis eletrônicos assim calculados não são os reais, pois, na realidade, a rede vibra e esta vibração dá uma contribuição à energia dos elétrons.

A contribuição das vibrações da rede aos níveis eletrônicos chamada "interação elétron-fonon" será tratada posteriormente, na aproximação dos "potenciais de deformação".

Queremos, então, as soluções para um potencial do tipo

$$V(\vec{r} + \vec{\ell}) = V(\vec{r})$$

da equação de Schrödinger

$$[ -\nabla^2 + V(\vec{r}) ] \psi(\vec{r}) = \epsilon \psi(\vec{r}) \quad (\text{II.1})$$

cujas soluções devem satisfazer a condição de Bloch

$$\psi(\vec{r} + \vec{\ell}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{\ell}} \psi(\vec{r}) \quad (\text{II.2})$$

onde  $\vec{\ell} = \ell \vec{a}_1 + m \vec{a}_2 + n \vec{a}_3$  (vetor de translação), com  $\ell, m, n$  inteiros.

Este problema será resolvido aqui com o au-

xílio do método K.K.R.

## II.2 - Descrição do Método

Descrevemos aqui o formalismo do método K.K.R. na aproximação "muffin-tin" para cristais com um átomo por célula unitária, o que significa que os átomos se encontram nas posições  $\vec{l}$  da rede.

Neste método dividimos o espaço da célula unitária do cristal em duas regiões:

Região I: esferas que não se interpenetram, de raio  $b$ , circunscrevendo os átomos. Nesta região, o potencial cristalino é aproximado por um esférico simétrico (\*).

A função de onda nesta região fica escrita como

$$\psi_I = e^{i\vec{k}\cdot\vec{l}} \sum_{\lambda} i^{\ell} C_{\lambda} u_{\lambda}(r, \epsilon) Y_{\lambda}(\hat{r}) \quad (II.3)$$

onde  $Y_{\lambda}(\hat{r})$  é uma harmônica esférica real e  $u_{\lambda}(\vec{r}, \epsilon)$  é solução da equação

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{du}{dr} \right) + \left[ \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) \right] u = \epsilon u \quad (II.4)$$

regular em  $\vec{r} = 0$

Região II: região entre as esferas. Aí o potencial cristalino é aproximado por uma constante, que é a média dos potenciais dos átomos, e denotaremos por  $V_{II}$ .

A equação de Schrödinger, então, pode ser

(\*) A obtenção deste potencial será assunto do Capítulo III.

escrita nesta região, como

$$[-\nabla^2 - K^2] \psi_{II}(r) = 0 \quad K^2 = \epsilon - V_{II} \quad (II.5a)$$

ou

$$[-\nabla^2 + K^2] \psi_{II}(r) = 0 \quad K^2 = V_{II} - \epsilon \quad (II.5b)$$

onde os dois casos correspondem a  $\epsilon > V_{II}$  e  $\epsilon < V_{II}$ , respectivamente.

A cada uma das situações acima podemos associar uma função de Green.

Queremos que a função de Green satisfaça condições periódicas de Bloch.

Não é difícil ver que as funções de Green

$$G(r, r') = - \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}} \frac{\cos K|\vec{r} - \vec{r}' - \vec{l}|}{4\pi |\vec{r} - \vec{r}' - \vec{l}|} \quad \epsilon > V_{II} \quad (II.6a)$$

$$G(r, r') = - \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}} \frac{\exp(-K|\vec{r} - \vec{r}' - \vec{l}|)}{4\pi |\vec{r} - \vec{r}' - \vec{l}|} \quad \epsilon < V_{II} \quad (II.6b)$$

escritas como somas na rede, satisfazem a estas condições. Para o caso  $\epsilon > V_{II}$  escolhemos um cosseno, pois isto corresponderia a uma onda estacionária. Para o caso  $\epsilon < V_{II}$  usamos uma função que vai a zero para  $r$  infinito.

Essas funções poderiam ter sido obtidas como somas na rede recíproca, como foi feito no trabalho de Kohn e Rostoker (12). Aquelas representações da função de Green podem ser obtidas das nossas, por uma simples transformação de Fourier.

A função de onda na região II é finalmente obtida com o auxílio do teorema de Green. Como a função de Green

está escrita como soma na rede, a integração deve ser feita somente em uma célula do cristal, dando

$$\psi_{II} = \sum_{\vec{\ell}} \sum_{\lambda} i^{\ell} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\ell}} A_{\lambda} n_{\ell}(K|\vec{r}-\vec{\ell}|) Y_{\lambda}(\vec{r}-\vec{\ell}) \quad (II.7a)$$

onde

$$A_{\lambda} = Kb^2 [u_{\ell}(b), j_{\ell}(Kb)] C_{\lambda} \quad \text{para } \epsilon > V_{II}$$

ou

$$\psi_{II} = \sum_{\vec{\ell}, \lambda} i^{\ell} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\ell}} A_{\lambda} k_{\ell}(K|\vec{r}-\vec{\ell}|) Y_{\lambda}(\vec{r}-\vec{\ell}) \quad (II.7b)$$

onde

$$A_{\lambda} = Kb^2 [u_{\ell}(b), i_{\ell}(Kb)] C_{\lambda} \quad \text{para } \epsilon < V_{II}$$

Aqui  $\lambda$  corresponde ao par  $\ell, m$ .

Para o que segue precisamos das relações:

$$Y_{\lambda}(\vec{\ell}) n_{\ell}(K\ell) = (-i)^{\ell} Y_{\lambda}\left(\frac{\nabla_{\ell}}{iK}\right) n_o(K\ell) \quad (II.8a)$$

$$e \quad Y_{\lambda}(\vec{\ell}) k_{\ell}(K\ell) = (-1)^{\ell} Y_{\lambda}\left(\frac{\nabla_{\ell}}{K}\right) k_o(K\ell) \quad (II.8b)$$

que são deduzidas na Ref. (34).

Como podemos notar, as equações (II.7a) e (II.7b) estão expressas em termos de todos os centros espalhados. Expressando estas funções em função de  $\vec{r}$ , ponto na primeira célula, temos:

$$Y_{\lambda}(\vec{r}-\vec{\ell}) n_{\ell}(K|\vec{r}-\vec{\ell}|) = e^{-i\vec{K}\vec{r} \cdot \frac{\nabla_{\ell}}{iK}} (-i)^{\ell} Y_{\lambda}(\vec{\ell}) n_{\ell}(K\ell)$$

$$e \quad Y_{\lambda}(\vec{r}-\vec{\ell}) k_{\ell}(K|\vec{r}-\vec{\ell}|) = e^{-\vec{K}\vec{r} \cdot \frac{\nabla_{\ell}}{K}} (-1)^{\ell} Y_{\lambda}(-\vec{\ell}) k_{\ell}(K\ell)$$

Usando as relações (II.8a) e (II.8b) e a expansão do operador de translação, obtemos:

$$Y_{\lambda}(r^{-\hat{\ell}}) n_{\ell}(|\vec{r}-\vec{\ell}|) = \\ = 4\pi \sum_{\lambda'} j_{\ell}(Kr) i^{\ell-\ell'} Y_{\ell}(\vec{r}) \sum_{\Lambda} i^L I_{\Lambda}(\lambda'|\lambda) Y_{\Lambda}(\hat{\ell}) n_L(K\ell)$$

com  $\Lambda = (L, M)$ , e

$$Y_{\lambda}(r^{-\hat{\ell}}) k_{\ell}(K|\vec{r}-\vec{\ell}|) = \\ = 4\pi \sum_{\lambda'} (-1)^{\ell} Y_{\lambda'}(\vec{r}) i_{\ell'}(Kr) \sum_{\Lambda} (-1)^L I_{\Lambda}(\lambda'|\lambda) Y_{\Lambda}(\hat{\ell}) k_L(K\ell)$$

onde

$$i_{\ell}(x) = i^{-\ell} j_{\ell}(ix)$$

$$m_{\ell}(x) = i^{-(\ell+1)} n_{\ell}(ix)$$

e

$$k_{\ell}(x) = \frac{1}{2} \pi (-1)^{\ell+1} \{ i_{\ell}(x) - m_{\ell}(x) \}$$

Podemos, então, escrever as funções de onda na região II, como:

$$\psi_{II}(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda} i^{\ell} Y_{\lambda}(\vec{r}) n_{\ell}(K\vec{r}) A_{\lambda} \\ + \sum_{\lambda\lambda'} A_{\lambda} i^{2\ell-\ell'} j_{\ell'}(Kr) Y_{\lambda'}(\vec{r}) 4\pi \sum_{\Lambda} I_{\Lambda}(\lambda'|\lambda) \\ \cdot \sum_{\hat{\ell} \neq 0} i^L e^{i\vec{k} \cdot \vec{\ell}} Y_{\Lambda}(\hat{\ell}) n_L(K\ell)$$

e

$$\psi_{II}(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda} i^{\ell} k_{\ell}(Kr) Y_{\lambda}(\vec{r}) A_{\lambda} \\ + \sum_{\lambda\lambda'} i^{\ell} A_{\lambda} (-1)^{\ell'} j_{\ell'}(Kr) Y_{\lambda'}(\vec{r}) \sum_{\Lambda} I_{\Lambda}(\lambda'|\lambda) \\ \cdot \sum_{\hat{\ell} \neq 0} (-1)^L e^{i\vec{k} \cdot \vec{\ell}} Y_{\Lambda}(\hat{\ell}) k_L(K\ell)$$

onde  $I_{\Lambda}(\lambda'|\lambda) = \int Y_{\lambda'}(\hat{r}) Y_{\Lambda}(r) Y_{\lambda}(r) d\Omega$ .

Então, as componentes  $\lambda$  destas funções são respectivamente:

$$\psi_{\lambda II} = \left[ i^{\ell} n_{\ell}(Kr) A_{\lambda} + j_{\ell}(Kr) \sum_{\lambda'} i^{2\ell' - \ell} A_{\lambda'} \cdot 4\pi \sum_{\Lambda} I_{\Lambda}(\lambda|\lambda') i^L \sum_{\vec{\ell} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\ell}} Y_{\Lambda}(\hat{\ell}) n_L(K\ell) \right] Y_{\lambda}(\hat{r}) \quad (II.9a)$$

e

$$\psi_{\lambda II} = \left[ i^{\ell} k_{\ell}(Kr) A_{\lambda} + i_{\ell}(Kr) \sum_{\lambda'} i^{\ell'} (-1)^{\ell} A_{\lambda'} \cdot 4\pi \sum_{\Lambda} I_{\Lambda}(\lambda|\lambda') (-1)^L \sum_{\vec{\ell} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\ell}} Y_{\Lambda}(\hat{\ell}) k_L(K\ell) \right] Y_{\lambda}(\hat{r}) \quad (II.9b)$$

A componente  $\lambda$  da função de onda na região I é

$$\psi_{\lambda I} = C_{\lambda} u_{\ell}(r, \epsilon) Y_{\lambda}(\hat{r}) \quad (II.10)$$

Agora, para obtenção da equação secular impomos a continuidade das derivadas logarítmicas das funções tentativas na superfície de separação das duas regiões.

$$\frac{\psi'_{\lambda I}(r)}{\psi_{\lambda I}(r)} \Big|_{r=b} = \frac{\psi'_{\lambda II}(r)}{\psi_{\lambda II}(r)} \Big|_{r=b}$$

Com um pouco de álgebra, chega-se à equação secular do problema, que é

$$S_{\lambda}^{-1} A_{\lambda} + \sum_{\lambda'} G(\lambda, \lambda') A_{\lambda'} = 0 \quad (II.11)$$

onde para  $\epsilon > V_{II}$

$$S_{\lambda} = \frac{[j(Kb), u_{\ell}(b)]}{[n_{\ell}(Kb), u_{\ell}(b)]} \quad (II.12)$$

sendo  $[ a(x) , b(x) ] = a(x) b'(x) - a'(x) b(x)$  o wronskiano das funções  $a$  e  $b$ , e

$$G(\lambda, \lambda') = 4\pi \sum_{\Lambda} I_{\Lambda}(\lambda | \lambda') \Gamma(K, \vec{k})_{\Lambda} \quad (II.13)$$

onde

$$\Gamma(K, \vec{k})_{\Lambda} = (-i)^L \sum_{\vec{\ell} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\ell}} Y_{\Lambda}(\hat{\ell}) n_L(K\ell)$$

e para  $\epsilon < V_{II}$

$$S_{\lambda} = \frac{[ i(Kb) , u_{\ell}(b) ]}{[ k_{\ell}(Kb) , u_{\ell}(b) ]} \quad (II.15)$$

e

$$G(\lambda, \lambda') = 4\pi \sum_{\Lambda} (-1)^{\frac{\ell + \ell' - L}{2}} I_{\Lambda}(\lambda | \lambda') \Gamma(K, \vec{k})_{\Lambda} \quad (II.16)$$

onde

$$\Gamma(K, \vec{k})_{\Lambda} = (-i)^L \sum_{\vec{\ell} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\ell}} Y_{\Lambda}(\hat{\ell}) k_L(K\ell) \quad (II.17)$$

Os fatores de estrutura  $\Gamma(K, \vec{k})_{\Lambda}$  das expressões (II.14) e (II.17) escritos desta forma convergem muito lentamente. A maneira de solucionar este problema é usar o método de Ewald. Este cálculo está feito no Apêndice A, e dá respectivamente:

$$\begin{aligned} \Gamma(K, \vec{k})_{\Lambda} &= \frac{\cotg(Kb)}{4\pi} \delta_{\Lambda 0} \\ &- \frac{4\pi}{K j_L(Kb)} \sum_{\vec{g}} \frac{e^{-\frac{|\vec{k} + \vec{g}| - K^2}{4G^2}}}{|\vec{k} + \vec{g}|^2 - K^2} j_L(|\vec{k} + \vec{g}|b) Y_{\Lambda}(\hat{k} + \vec{g}) \end{aligned} \quad (II.18)$$

e

$$\begin{aligned}
 \Gamma(K, \vec{k})_{\Lambda} = & - \frac{e^{-Kb} \sqrt{\pi}}{4Kb i_0(Kb)} \delta_{\Lambda, 0} \\
 & - \frac{|\vec{k} + \vec{g}| + K^2}{4G^2} \\
 & + \frac{2\pi^2}{\Omega K i_L(Kb)} \sum_{\vec{g}} \frac{e}{|\vec{k} + \vec{g}|^2 + K^2} j_L(|\vec{k} + \vec{g}|b) Y_{\Lambda}(k + g)
 \end{aligned}
 \tag{II.19}$$

## C=A=PÍTULO III

### O POTENCIAL

O potencial cristalino verdadeiro é normalmente uma função bastante complicada e impossível de ser tratada sem o auxílio de aproximações. No contexto que estamos trabalhando aqui, aproximamos este por um potencial "muffin-tin". Nesta aproximação, o potencial é tomado esférico simétrico ( $V(r)$ , que é usado na Equação (II.4)) dentro das esferas de raio  $b$  que circunscrevem os átomos e constante de valor  $V_{II}$  para a região intersticial.

Ambos potenciais são somas de dois termos. o coulombiano mais o potencial de exchange.

#### III.1 - O Potencial de Exchange

O potencial de exchange neste trabalho será usado em duas aproximações: a aproximação de Slater, e a de Gaspar-Kohn-Sham. Estas são aproximações locais que não incluem efeitos de correlação coulombiana. A razão de não incluirmos estes efeitos, é a de que o material em estudo apresenta alta densidade eletrônica.

##### III.1.a) Aproximação de Slater

Em 1931, Dirac (35) deduziu a expressão do potencial de exchange para um gás de elétrons livres a zero graus.

Neste caso, as funções de onda são ondas planas, e todos os estados para  $K_i < K_F$  estão ocupados ( $K_F$  -

momentum de Fermi definido por  $K_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ , sendo  $n$  a densidade eletrônica).

O potencial de exchange fica

$$X_L = - \frac{4K_F}{\pi} F(\eta)$$

com

$$F(\eta) = \frac{1}{2} + \frac{1-\eta}{4\eta} \ln \left( \frac{1+\eta}{1-\eta} \right)$$

$$\eta = \frac{K_i}{K_F}$$

Em 1951, Slater <sup>(36)</sup> usando a dedução de Dirac para o exchange do gás de elétrons livres, propôs o que hoje é conhecido como "aproximação de Slater". Esta aproximação consiste nas seguintes hipóteses:

i) Para sistemas não homogêneos (átomos, moléculas ou sólidos), aproxima-se a densidade eletrônica local pela de um gás de elétrons livres homogêneo de mesma densidade, isto é,  $\rho(\vec{r}) = n$  onde  $\rho(\vec{r})$  é a densidade local do sistema e  $n$  a densidade do gás de elétrons livres homogêneo.

ii) Todos os elétrons do sistema estão submetidos ao mesmo potencial médio.

Fazendo, então, a média na esfera de Fermi para o potencial de exchange do gás de elétrons livres, obtemos

$$X_S = -\frac{3}{\pi} K_F$$

ou

$$X_S = -6 \left( -\frac{3}{8\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (\text{III.1})$$

### III.1.b) Aproximação de Gaspar-Kohn-Sham

Nesta aproximação, ao invés de fazermos a

média na esfera de Fermi, como fez Slater, tomamos  $K_i = K_F$  no modelo do gás de elétrons livres.

Como  $F(\eta = 1) = \frac{1}{2}$ , obtemos para o potencial de exchange na aproximação de Gaspar-Kohn-Sham

$$X_{\text{GKS}} = - \frac{2}{\pi} K_F = \frac{2}{3} X_S \quad (\text{III.2})$$

Na realidade, o trabalho de Kohn e Sham <sup>(37)</sup> propõe uma aproximação que inclui também efeitos de correlação coulombiana.

A aproximação para o potencial de exchange é então a soma de dois termos: um que considera a correlação estatística (Equação III.2) e outro que leva em conta efeitos de correlação coulombiana. Não incluiremos este último termo pela razão já discutida no início deste parágrafo.

### III.2 - O Potencial Esférico Simétrico

Podemos deduzir a expressão para  $V(r)$  que é usado na Equação II.4, da seguinte maneira.

Partindo do potencial coulombiano verdadeiro, que é dado por

$$V_c(\vec{r}) = \sum_{\vec{l}} V_a(|\vec{r}-\vec{l}|) \quad (\text{III.3})$$

onde  $V_a(|\vec{r}-\vec{l}|)$  é o potencial atômico do átomo centrado na posição  $\vec{l}$  do cristal, e da densidade de carga

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{l}} \rho_a(|\vec{r}-\vec{l}|) \quad (\text{III.4})$$

onde  $\rho_a$  é a densidade de carga atômica.

O potencial coulombiano esférico simétrico é então escrito como

$$\begin{aligned}
 V_c(\mathbf{r}) &= \frac{1}{4\pi} \int V_c(\vec{r}') d\Omega \\
 &= V_a(r) + \frac{1}{4\pi} \sum_{\vec{l} \neq 0} \int d\Omega V_a(|\vec{r}' - \vec{l}|)
 \end{aligned}$$

Esta integral é uma média esférica e pode ser escrita como (ver Apêndice B)

$$\frac{1}{4\pi} \int d\Omega V_a(|\vec{r}' - \vec{l}|) = \frac{1}{2r|\vec{l}|} \int_{|r-|\vec{l}||}^{r+|\vec{l}|} \xi V_a(\xi) d\xi$$

com

$$\xi = \sqrt{r^2 + l^2 - 2rl \cos \theta}$$

Ficamos, então, com

$$V_c(\mathbf{r}) = V_a(r) + \sum_{\vec{l} \neq 0} \frac{1}{2r|\vec{l}|} \int_{|r-|\vec{l}||}^{r+|\vec{l}|} \xi V_a(\xi) d\xi \quad (\text{III.5})$$

Esta é a expressão para o potencial coulombiano esférico simétrico.

De maneira análoga, podemos escrever para a densidade de carga esférica simétrica

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_a(r) + \sum_{\vec{l} \neq 0} \frac{1}{2r|\vec{l}|} \int_{|r-|\vec{l}||}^{r+|\vec{l}|} \xi \rho_a(\xi) d\xi \quad (\text{III.6})$$

Então, o potencial esférico simétrico que é a soma do potencial coulombiano mais o potencial de exchange fica

$$V(\mathbf{r}) = V_c(\mathbf{r}) + \alpha X_S(\mathbf{r}) \quad (\text{III.7})$$

com

$$X_S = -6 \left( \frac{3}{8\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{1/3}$$

$\rho(r)$  da Equação (III.6), e

$$\alpha = \begin{cases} 1 & \text{para } X_S \\ \frac{2}{3} & \text{para } X_{GKS} \end{cases}$$

### III.3 - O Potencial $V_{II}$

O potencial  $V_{II}$  tomado constante, tem valor igual a média na região II do potencial esférico simétrico.

Para o termo coulombiano temos

$$\begin{aligned} \bar{V} &= \frac{1}{\Omega_{II}} \int_{\Omega_{II}} V_C(\vec{r}) d^3r \\ &= \frac{1}{\Omega_{II}} \int_{\Omega} V_C(\vec{r}) d^3r - \frac{1}{\Omega_{II}} \int_{\Omega_I} V_C(\vec{r}) d^3r \end{aligned} \quad (III.8)$$

A primeira integral de III.8, fica

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} V_C(\vec{r}) d^3r &= \frac{1}{N} \int_{\text{esp. todo}} V_C(\vec{r}) d^3r \\ &= 4\pi \int_0^{\infty} r^2 V_a(r) dr \end{aligned} \quad (III.9)$$

A segunda integral, fica

$$\int_{\Omega_I} V_C(\vec{r}) d^3r = 4\pi \int_0^b r^2 V_C(r) dr$$

Substituindo  $V_C(r)$  pela expressão (III.5)

$$\int_{\Omega_I} V_C(\vec{r}) d^3r = 4\pi \int_0^b r^2 V_a(r) dr +$$

$$+ 2\pi \sum_{\vec{k} \neq 0} \frac{1}{|\vec{k}|} \int_0^b r dr \int_{|r-|\vec{k}||}^{r+|\vec{k}|} \xi V_a(\xi) d\xi \quad (\text{III.10})$$

Substituindo agora (III.9) e (III.10) em (III.8), obtemos

$$\bar{V} = \frac{4\pi}{\Omega_{II}} \int_b^\infty r^2 V_a(r) dr - \frac{2\pi}{\Omega_{II}} \sum_{\vec{k} \neq 0} \frac{1}{|\vec{k}|} \int_0^b r dr \int_{|r-|\vec{k}||}^{r+|\vec{k}|} \xi V_a(\xi) d\xi \quad (\text{III.11})$$

A densidade de carga média é obtida da mesma maneira, e fica:

$$\bar{\rho} = \frac{4\pi}{\Omega_{II}} \int_b^\infty r^2 \rho(r) dr - \frac{2\pi}{\Omega_{II}} \sum_{\vec{k} \neq 0} \frac{1}{|\vec{k}|} \int_0^b r dr \int_{|r-|\vec{k}||}^{r+|\vec{k}|} \xi \rho(\xi) d\xi \quad (\text{III.12})$$

Agora, podemos então escrever o potencial médio na região II como

$$V_{II} = \bar{V} + \alpha \bar{X}_S$$

onde  $\bar{V}$  é dado por (III.11), e

$$\bar{X}_S = -6 \left( \frac{3}{8\pi} \bar{\rho} \right)^{1/3}$$

com  $\bar{\rho}$  dado por (III.12).

C A P Í T U L O == I V

POTENCIAIS DE DEFORMAÇÃO

IV.1 - Propósito

Quando resolvemos, no capítulo anterior, o problema dos níveis de energia de um elétron submetido ao potencial periódico da rede (mantida estática), isto é, na chamada aproximação de Born-Oppenheimer, desprezamos, então, o termo que leva em conta a interação elétron-fonon.

Vamos, neste capítulo, incluir no método K.K.R. esta interação. Isto será feito na aproximação dos potenciais de deformação.

Os potenciais de deformação são uma medida da importância da interação elétron-fonon no material.

A comparação dos cálculos dos potenciais de deformação com a experiência é direta, pois este parâmetro é medido em experiências de pressão.

Potenciais de deformação são importantes, pois podem simular a influência da temperatura nas bandas eletrônicas e também a influência da propagação de fonons acústicos no material, ou pressão hidrostática.

O método dos potenciais de deformação tem vantagens sobre estudos de variação dos níveis de energia com o parâmetro da rede, como os feitos por Anderson <sup>(21)</sup> e colaboradores (onde o cálculo de faixas é feito várias vezes para vários valores do parâmetro da rede). Uma vantagem é a versatilidade do nosso método, pois ele independe da variação do parâmetro da rede (pequenas deformações). Outra vantagem é que a inclusão

do cálculo dos potenciais de deformação no nosso programa K.K.R. não acarreta gastos adicionais no tempo de computação.

Com relação ao trabalho de Anderson mencionado acima, gostaríamos de fazer uma crítica aos resultados apresentados, pois neste trabalho os cálculos são feitos para variações de 5% do parâmetro real, onde efeitos de segunda ordem passam a ser bastante importantes e mascaram o efeito que se deseja observar.

Como experimentalmente não se consegue variações desta ordem, achamos sem sentido a comparação daqueles resultados com dados experimentais.

#### IV.2 - Definição dos Potenciais de Deformação

A variação na energia dos elétrons devido a uma deformação  $\epsilon_{\mu\nu}$  pode ser escrita como

$$\delta\epsilon = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \epsilon_{\mu\nu}$$

onde  $\epsilon_{\mu\nu}$  são componentes do tensor de deformação e  $D_{\mu\nu}$  as componentes do tensor dos potenciais de deformação.

Fazendo uma deformação uniforme, teremos

$$\epsilon_{\mu\nu} = 0 \quad \text{se } \mu \neq \nu$$

e

$$\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \epsilon_{33} = \epsilon$$

Como a variação relativa do volume é definida da por

$$\frac{\Delta V}{V} = \epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33} = 3\epsilon$$

podemos escrever, para a variação da energia

$$\delta\varepsilon = \frac{\Delta V}{V} \frac{1}{3} \sum_{\mu} D_{\mu\mu}$$

ou

$$\delta\varepsilon = C \frac{\Delta V}{V} \quad (IV.1)$$

onde  $C$  é o potencial de deformação definido como um terço do traço do tensor dos potenciais de deformação.

#### IV.3 - Os Potenciais de Deformação no Método K.K.R.

Chamando de  $D$  o determinante da equação secular do problema, que depende parametricamente de  $\varepsilon$  (energia) e  $a$  (parâmetro da rede), quando efetuamos uma compressão (pressão hidrostática) no cristal, admitimos que as esferas que definem a região I continuam tangentes.

Então, podemos escrever para o determinante

$$D(\varepsilon, a) = D(\varepsilon_0, a_0) + \left. \frac{\partial D}{\partial \varepsilon} \right|_a (\varepsilon - \varepsilon_0) + \left. \frac{\partial D}{\partial a} \right|_{\varepsilon} (a - a_0) \quad (IV.2)$$

onde

$D(\varepsilon, a) = 0$  pois  $\varepsilon$  é a solução para o cristal expandido

e

$D(\varepsilon_0, a_0) = 0$  pois  $\varepsilon_0$  é a solução para o cristal normal ( $a_0$ ).

Daí, obtemos

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{\left. \frac{\partial D}{\partial a} \right|_{\varepsilon}}{\left. \frac{\partial D}{\partial \varepsilon} \right|_a} (a - a_0) \quad (IV.3)$$

Aqui podemos ver que  $\left. \frac{\partial D}{\partial a} \right|_{\varepsilon}$  é o termo

mais complicado para ser derivado, pois isto implica em derivar os fatores  $\Gamma_{\Lambda}$ .

Uma maneira de contornar o problema é notar que se ao invés de  $(\epsilon, a)$  usarmos  $(Ka, a)$  como parâmetros, nossa expressão se torna mais simples, pois os fatores de estrutura  $\Gamma_{\Lambda}$  não contribuem. Isto pode ser visto reescrevendo este termo como se segue:

$$\Gamma(K, \vec{k})_{\Lambda} = \frac{-4\pi}{a^3} (Ka) j_L(Ka \frac{b}{a}) \sum_{\vec{g}} \frac{e^{-\frac{a^2 |\vec{k} + \vec{g}|^2 - K^2 a^2}{4G^2 a^2}}}{a^2 |\vec{k} + \vec{g}|^2 - (Ka)^2} \cdot j_L(|\vec{k} + \vec{g}| R) Y_{\Lambda}(k + \vec{g}) + \delta_{\Lambda, 0} \frac{\cotg(Ka \frac{b}{a})}{\sqrt{4\pi}}$$

Pode-se ver facilmente que

$$\left. \frac{\partial \Gamma(K, \vec{k})_{\Lambda}}{\partial a} \right|_{Ka} = 0$$

Isto simplifica bastante o problema, pois agora temos que derivar somente os termos diagonais da matriz secular.

Efetuamos a mudança da seguinte forma; escrevendo

$$dD = \left. \frac{\partial D}{\partial \epsilon} \right|_a d\epsilon + \left. \frac{\partial D}{\partial a} \right|_{\epsilon} da$$

escrevendo agora

$$dKa = \left. \frac{\partial Ka}{\partial \epsilon} \right|_a d\epsilon + \left. \frac{\partial Ka}{\partial a} \right|_{\epsilon} da$$

e isolando de nesta expressão

$$d\epsilon = \frac{1}{\left. \frac{\partial K_a}{\partial \epsilon} \right|_a} dK_a - \frac{\left. \frac{\partial K_a}{\partial a} \right|_\epsilon}{\left. \frac{\partial K_a}{\partial \epsilon} \right|_a} da$$

e substituindo na expressão de  $dD$ , ficamos com

$$dD = \frac{\left. \frac{\partial D}{\partial \epsilon} \right|_a}{\left. \frac{\partial K_a}{\partial \epsilon} \right|_a} dK_a + \left( \left. \frac{\partial D}{\partial a} \right|_\epsilon - \frac{\left. \frac{\partial D}{\partial \epsilon} \right|_a}{\left. \frac{\partial K_a}{\partial \epsilon} \right|_a} \frac{\left. \frac{\partial K_a}{\partial a} \right|_\epsilon}{\left. \frac{\partial K_a}{\partial \epsilon} \right|_a} \right) da$$

daí tiramos

$$\left. \frac{\partial D}{\partial a} \right|_\epsilon = \left. \frac{\partial D}{\partial a} \right|_{K_a} + \frac{\left. \frac{\partial K_a}{\partial a} \right|_\epsilon}{\left. \frac{\partial K_a}{\partial \epsilon} \right|_a} \left. \frac{\partial D}{\partial \epsilon} \right|_a \quad (IV.4)$$

Substituindo esta última expressão na Equação (IV.3), temos

$$\epsilon = \epsilon_0 - (a - a_0) \left\{ \frac{\left. \frac{\partial D}{\partial a} \right|_{K_a}}{\left. \frac{\partial D}{\partial \epsilon} \right|_a} + \frac{\left. \frac{\partial K_a}{\partial a} \right|_\epsilon}{\left. \frac{\partial K_a}{\partial \epsilon} \right|_a} \right\}$$

Assim, obtivemos de maneira simples, o potencial de deformação que é

$$C = \frac{\left. \frac{\partial D}{\partial a} \right|_{K_a}}{\left. \frac{\partial D}{\partial \epsilon} \right|_a} + \frac{\left. \frac{\partial K_a}{\partial a} \right|_\epsilon}{\left. \frac{\partial K_a}{\partial \epsilon} \right|_a} \quad (IV.5)$$

Descreveremos agora como são calculados os diversos termos do potencial de deformação.

i) Cálculo de  $\left. \frac{\partial D}{\partial \epsilon} \right|_a$

A derivada de um determinante pode ser escrita como

$$\frac{\partial D}{\partial \epsilon} \Big|_a = \sum_{\lambda\lambda'} M_{\lambda\lambda'} \frac{\partial H_{\lambda\lambda'}}{\partial \epsilon} \Big|_a$$

onde  $H_{\lambda\lambda'}$ , são os elementos da matriz secular associada, e  $M_{\lambda\lambda'}$ , os menores da mesma matriz. Como

$$M_{\lambda\lambda'} = \alpha A_\lambda A_{\lambda'},$$

onde  $A_\lambda$  são os coeficientes da função de onda, posso, então, escrever:

$$\frac{\partial D}{\partial \epsilon} \Big|_a = \alpha \sum_{\lambda\lambda'} A_\lambda \frac{\partial H_{\lambda\lambda'}}{\partial \epsilon} \Big|_a A_{\lambda'} \quad (\text{IV.6})$$

A derivada  $\frac{\partial H_{\lambda\lambda'}}{\partial \epsilon} \Big|_a$  é feita numericamente. Os  $A_\lambda$  são determinados pela matriz unitária que diagonaliza a matriz secular.

ii) Cálculo de  $\frac{\partial D}{\partial a} \Big|_{Ka}$

Para este cálculo usamos uma expressão igual à anterior, lembrando que só serão diferentes de zero os termos diagonais

$$\frac{\partial D}{\partial a} \Big|_{Ka} = \sum_{\lambda\lambda'} M_{\lambda\lambda'} \frac{\partial S_\lambda^{-1}}{\partial a} \Big|_{Ka} \delta_{\lambda\lambda'}$$

Daí,

$$\frac{\partial D}{\partial a} \Big|_{Ka} = \alpha \sum_{\lambda} A_\lambda \frac{\partial S_\lambda^{-1}}{\partial a} \Big|_{Ka} A_\lambda \quad (\text{IV.7})$$

Para o caso de  $\epsilon > V_{II}$

$$S_{\lambda}^{-1} = \frac{N_{\lambda}}{J_{\lambda}} = \frac{n_{\lambda}(Kb) L_{\lambda}(b) - K n'_{\lambda}(Kb)}{j_{\lambda}(Kb) L_{\lambda}(b) - K j'_{\lambda}(Kb)}$$

Efetuada-se a derivada, obtemos:

$$\left. \frac{\partial S_{\lambda}^{-1}}{\partial a} \right|_{K_a} = \frac{1}{K a b^2} \frac{(a \left. \frac{\partial L_{\lambda}(b)}{\partial a} \right|_{K_a} + L_{\lambda}(b))}{[j_{\lambda}(Kb) L_{\lambda}(b) - K j'_{\lambda}(Kb)]^2} \quad (IV.8)$$

$\left. \frac{\partial L_{\lambda}(b)}{\partial a} \right|_{K_a}$  é obtido por um procedimento análogo ao da expressão (IV.4), e dá

$$\left. \frac{\partial L_{\lambda}(b)}{\partial a} \right|_{K_a} = \left. \frac{\partial L_{\lambda}}{\partial a} \right|_{\epsilon} - \frac{\partial L_{\lambda}}{\partial \epsilon} \frac{\left. \frac{\partial K_a}{\partial a} \right|_{\epsilon}}{\left. \frac{\partial K_a}{\partial \epsilon} \right|_a} \quad (IV.9)$$

$\left. \frac{\partial L_{\lambda}}{\partial a} \right|_{\epsilon}$  é obtido juntamente com  $L_{\lambda}(b)$  numericamente no programa atômico.

iii) Cálculo de  $\left. \frac{\partial K_a}{\partial a} \right|_{\epsilon}$  e  $\left. \frac{\partial K_a}{\partial \epsilon} \right|_a$

De maneira simples, obtemos

$$\left. \frac{\partial K_a}{\partial a} \right|_{\epsilon} = K \mp \frac{a}{2K} \frac{\partial V_{II}}{\partial a} \quad (IV.10)$$

e

$$\left. \frac{\partial K_a}{\partial \epsilon} \right|_a = \pm \frac{a}{2K} \quad (IV.11)$$

Os sinais correspondem respectivamente a  $\epsilon > V_{II}$  e  $\epsilon < V_{II}$ .

A forma final do potencial de deformação fi

ca

$$C = \frac{\sum_{\lambda} A_{\lambda} \left. \frac{\partial S_{\lambda}^{-1}}{\partial a} \right|_{Ka} A_{\lambda}}{\sum_{\lambda\lambda'} A_{\lambda} \left. \frac{\partial H_{\lambda\lambda'}}{\partial \epsilon} \right|_a A_{\lambda'}} \pm \frac{2K^2}{a} - \frac{b}{a} \left. \frac{\partial V_{II}}{\partial b} \right|_{\epsilon} \quad (IV.12)$$

Cálculo de mais alguns termos que aparecem no potencial de deformação:

iv) Cálculo de  $\left. \frac{\partial L_{\lambda}}{\partial a} \right|_{\epsilon}$

Quando aumentamos a rede de  $a$  para  $a + \delta a$  o potencial varia de  $V$  para  $V + \delta V$ . Então a nova equação radial  $p'$ , fica

$$- \frac{d^2}{dr^2} p' + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} p' + Vp' + \delta Vp' = \epsilon p'$$

ea antiga equação,

$$- \frac{d^2}{dr^2} p + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} p + Vp = \epsilon p$$

Multiplicando a primeira por  $p$  e a segunda por  $-p'$  e somando, obtem-se

$$\frac{d}{dr} \left( p' \frac{dp}{dr} - p \frac{dp'}{dr} \right) + \delta Vpp' = 0$$

Integrando de 0 até  $R + \delta R$ ,

$$\frac{1}{p} \left. \frac{dp}{dr} \right|_{R+\delta R} - \frac{1}{p'} \left. \frac{dp'}{dr} \right|_{R+\delta R} = \frac{1}{pp'} \Big|_{R+\delta R} \int_0^{R+\delta R} \delta Vpp' dr$$

como  $p = ru$ , é o mesmo escrever

$$\frac{1}{u} \left. \frac{du}{dr} \right|_{R+\delta R} - \frac{1}{u'} \left. \frac{du'}{dr} \right|_{R+\delta R} = - \frac{1}{pp'} \Big|_{R+\delta R} \int_0^{R+\delta R} \delta Vpp' dr$$

Somando aos dois membros  $-\frac{1}{u} \frac{du}{dr} \Big|_R$ , temos

$$\frac{1}{u'} \frac{du'}{dr} \Big|_{R+\delta R} - \frac{1}{u} \frac{du}{dr} \Big|_R = \frac{1}{u} \frac{du}{dr} \Big|_{R+\delta R} - \frac{1}{u} \frac{du}{dr} \Big|_R + \frac{1}{PP'} \Big|_{R+\delta R} \int_0^{R+\delta R} \delta V_{pp'} dr$$

No limite de  $\delta R \rightarrow 0$ , podemos escrever

$$\frac{d}{da} \left( \frac{1}{u} \frac{du}{db} \right)_{\epsilon} = \frac{db}{da} \frac{d}{db} \left( \frac{1}{u} \frac{du}{db} \right)_{\epsilon, V} + \frac{1}{b^2 u^2} \int_0^b \frac{dV}{da} r^2 u^2 dr$$

Mas o termo  $\frac{d}{db} \left( \frac{1}{u} \frac{du}{db} \right)_{\epsilon, V}$ , pode ser escrito como

$$\frac{d}{db} \left( \frac{1}{u} \frac{du}{db} \right)_{\epsilon, V} = \frac{\ell(\ell+1)}{b^2} + V(b) - \epsilon - \frac{1}{u^2} \left( \frac{du}{db} \right)^2 - \frac{2}{bu} \frac{du}{db}$$

Daí obtemos, finalmente

$$\frac{dL_{\ell}(b)}{da} \Big|_{\epsilon} = \frac{d}{da} \left( \frac{1}{u} \frac{du}{db} \right)_{\epsilon} = \frac{db}{da} \left[ \frac{\ell(\ell+1)}{b^2} + V(b) - \epsilon - \left( \frac{1}{u} \frac{du}{db} \right)^2 - \frac{2}{bu} \frac{du}{db} \right] + \frac{1}{b^2 u^2} \int_0^b \frac{dV}{da} r^2 u^2 dr \quad (IV.13)$$

Esta expressão é então calculada no programa atômico.

Passemos agora ao cálculo de  $\frac{dV}{da}$  que apa

rece na última integral da expressão (IV.13).

v) Cálculo de  $\frac{dV}{da}$

Como obtivemos, no capítulo sobre o método K.K.R., a expressão para o potencial coulombiano é

$$V_c = V_a + \sum_{\vec{\ell}} \frac{1}{2r|\vec{\ell}|} \int_{|\vec{r}-|\vec{\ell}||}^{r+|\vec{\ell}|} \xi V_a(\xi) d\xi$$

Chamando o segundo termo de  $V_{viz}$ , fica:

$$V_c = V_a + V_{viz}$$

Efetuada-se a derivada, temos

$$\frac{dV_c}{da} = -\frac{1}{a} V_{viz} + \frac{1}{a} \sum_{\vec{\ell}} \frac{(r+|\vec{\ell}|)V_a(r+|\vec{\ell}|) - (r-|\vec{\ell}|)V_a(r-|\vec{\ell}|)}{2r}$$

(IV.15)

De maneira análoga, obtemos a expressão para a derivada da densidade de carga (da expressão (III.6)):

$$\frac{d\rho}{da} = -\frac{1}{a} \rho_{viz} + \frac{1}{a} \sum_{\vec{\ell}} \frac{(r+|\vec{\ell}|)\rho_a(r+|\vec{\ell}|) - (r-|\vec{\ell}|)\rho_a(r-|\vec{\ell}|)}{2r}$$

(IV.16)

Como a aproximação para o potencial de exchange usada no presente trabalho é do tipo

$$X = \alpha \rho^{1/3}$$

sua derivada fica

$$\frac{dX}{da} = \frac{1}{3} \alpha \frac{1}{\rho^{2/3}} \frac{d\rho}{da} = \frac{1}{3} X \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{da}$$

Dáí nossa expressão para a derivada do potencial de exchange, fica

$$\frac{dX}{da} = -\frac{1}{3} \frac{X}{\rho a} \rho_{viz} + \frac{1}{3} \frac{X}{\rho a} \int_1^{\infty} \frac{(r+|\vec{x}|)\rho_a(r+|\vec{x}|) - (r-|\vec{x}|)\rho_a(r-|\vec{x}|)}{2r} dr \quad (IV.17)$$

Finalmente, a expressão para a derivada do potencial total é então a soma das Equações (IV.16) e (IV.17) e dá:

$$\frac{dV}{da} = \frac{dV_c}{da} + \frac{dX}{da} \quad (IV.18)$$

vi) Cálculo de  $\frac{dV_{II}}{da}$

De novo temos dois termos a considerar: o termo coulombiano e o de exchange.

Para o termo coulombiano, temos

$$\bar{V} = \frac{1}{\Omega_{II}} \int_{\Omega_{II}} V_c(r) dr = \frac{4\pi}{\Omega_{II}} \int_b^{\infty} r^2 V_a(r) dr - \frac{4\pi}{\Omega_{II}} \int_0^b r^2 V_{viz}(r) dr$$

Efetuada a derivada, obtemos,

$$\frac{d\bar{V}}{da} = \frac{1}{a} \frac{d}{da} \int_{\Omega_{II}} V_c(r) dr - \frac{3}{a} \bar{V}$$

pois, como  $\Omega_{II} \propto a^3$ ,  $\frac{d\Omega_{II}}{da} = \frac{3\Omega_{II}}{a}$ , sendo que a derivada da integral fica:

$$\begin{aligned} \frac{d}{da} \int_{\Omega_{II}} V_C(r) dr &= \frac{d}{da} 4\pi \int_b^{\infty} r^2 V_a(r) dr - \frac{d}{da} 4\pi \int_a^b r^2 V_{viz}(r) dr \\ &= -4\pi b^2 V_a(b) \frac{db}{da} - 4\pi b^2 V_{viz}(b) \frac{db}{da} \\ &\quad - 4\pi \int_0^b r \frac{dV_{viz}(r)}{da} dr \end{aligned}$$

Ficamos, então, com a expressão

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{V}}{da} &= - \frac{4\pi b^2}{\Omega_{II}} \frac{db}{da} [ V_{viz}(b) + V_a(b) ] \\ &\quad - \frac{4\pi}{\Omega_{II}} \int_0^b r^2 \frac{dV(r)}{da} dr - \frac{3\bar{V}}{a} \end{aligned} \quad (IV.19)$$

Para o termo de exchange, obtemos a expressão:

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{X}}{da} &= \frac{\alpha}{3} \frac{1}{\bar{\rho}^{2/3}} \frac{d\bar{\rho}}{da} = \frac{\bar{X}}{3} \frac{1}{\bar{\rho}} \frac{d\bar{\rho}}{da} = \\ &= \frac{\bar{X}}{3\bar{\rho}} \left\{ - \frac{4\pi b^2}{\Omega_{II}} \frac{db}{da} [ \rho_{viz}(b) + \rho_a(b) ] \right. \\ &\quad \left. - \frac{4\pi}{\Omega_{II}} \int_0^b r^2 \frac{d\rho}{da} dr - \frac{3\bar{\rho}}{a} \right\} \end{aligned} \quad (IV.20)$$

Finalmente, a derivada desejada fica dada por

$$\frac{dV_{II}}{da} = \frac{d\bar{V}}{da} + \frac{d\bar{X}}{da} \quad (IV.21)$$

onde o 1º termo é dado pela expressão (IV.19) e o 2º pela expressão (IV.20).

## C=A\_P\_I\_T\_U\_Q==V

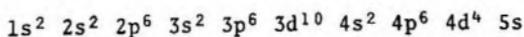
RESULTADOS E CONCLUSÕES

Para testar o formalismo apresentado nos capítulos anteriores, efetuamos o cálculo de faixas e potenciais de deformação para o Nióbio. Este cálculo foi feito para as aproximações de Slater e de Gapar-Kohn-Sham, para o potencial de exchange.

V.1 - Sobre o Material

O Nióbio forma um cristal cúbico de corpo centrado (b.c.c.), com parâmetro de rede de 6,2377 u.a..

A estrutura eletrônica do átomo de Nióbio ( $Z = 41$ ) neutro é



Na Tabela 1 são mostrados os valores do potencial médio e de sua derivada com o parâmetro da rede para as duas aproximações do potencial de exchange.

Tabela 1 - Potencial Médio e Derivada do Potencial Médio com o Parâmetro da Rede

	$\alpha = 1$	$\alpha = 2/3$
$V_{II}$	-1.243	-1.283
$\frac{dV_{II}}{da}$	0.553	0.648

## V.2 - Cálculos Computacionais

A parte computacional do presente trabalho foi dividida em duas etapas:

i) Cálculo Atômico: - Usando-se um programa auto consistente atômico (38), obtivemos para as duas aproximações do potencial de exchange, os dados de entrada para o programa K.K.R., que são:

1) O potencial médio  $V_{II}$  (Tabela 1)

2) Sua derivada com relação ao parâmetro da rede  $\frac{dV_{II}}{da}$  (Tabela 1).

3) As derivadas logarítmicas  $L_{\ell}(b)$ .

4) Suas derivadas com relação ao parâmetro da rede  $\left. \frac{\partial L_{\ell}(b)}{\partial a} \right|_E$ .

ii) Cálculo K.K.R. - Potenciais de Deformação: - Usando os resultados do programa atômico, nosso programa K.K.R. para um dado vetor de onda do elétron e um intervalo de energias, determina com precisão fixada (normalmente 0,001 Ry) o autovalor de energia. Para esta energia, monta a matriz secular, que é então diagonalizada por transformações de semelhança, sendo as colunas da matriz de transformação proporcionais aos autovetores do problema.

Tendo, então, o autovalor da energia e os autovetores, calcula-se o potencial de deformação.

Segundo o esquema mencionado acima foram feitos os cálculos das faixas e dos potenciais de deformação para um valor de  $\ell_{MAX} = 2$ , o que corresponde a matrizes de dimensão nove.

Estudos de convergência feitos por nós, nos fizeram concluir que matrizes com esta dimensão conduziam a va-

lores com erro menor que 0,001 Ry, isto é, que a convergência já tinha sido atingida.

### V.3 - Confiabilidade do Método dos Potenciais de Deformação

Uma maneira de testar o nosso formalismo foi comparando os resultados obtidos usando os potenciais de deformação, com o que chamaremos aqui de "expansão linear" da rede. Isto consiste no seguinte: se efetuamos uma variação de  $\Delta a$  no parâmetro da rede, podemos dizer que as novas derivadas logarítmicas e o novo potencial médio, podem ser escritos como

$$L_{\xi N} = L_{\xi} + (a - a_0) \left. \frac{\partial L_{\xi}}{\partial a} \right|_{\epsilon}$$

e

$$V_{IIN} = V_{II} + (a - a_0) \left. \frac{\partial V_{II}}{\partial a} \right|_{\epsilon}$$

Efetando então o cálculo de faixas para o cristal deformado, usando os parâmetros definidos acima, na aproximação de Gaspar-Kohn-Sham obtivemos para uma deformação de 1% do parâmetro normal, os resultados da Tabela 2.

Tabela 2 - Níveis para o Centro da Zona, para a Rede Normal e para uma Deformação de 1%

Nível	$a_0$	$a = 0,99a_0$
$\Gamma_1$	-0,9553	-0,9700
$\Gamma'_{25}$	-0,4618	-0,4775
$\Gamma_{12}$	-0,2611	-0,2706

Os cálculos dos mesmos níveis usando o for-

malismo dos potenciais de deformação forneceu os dados da Tabela 3.

*Tabela 3 - Energias para o Parâmetro Normal, para 1% de Deformação e Potenciais de Deformação*

	$\epsilon (a_0)$	$\epsilon (0,99 a_0)$	C
$\Gamma_1$	-0,9553	-0,9700	-0,2364
$\Gamma_{25}$	-0,4618	-0,4774	-0,2510
$\Gamma_{12}$	-0,2611	-0,2706	-0,1519

$$\epsilon(a) = \epsilon(a_0) - (a-a_0)C$$

Na Tabela 4 são mostradas as variações dos níveis para os potenciais de deformação e para a expansão linear.

*Tabela 4 - Diferenças Calculadas, Usando os Potenciais de Deformação e pela Expansão Linear*

$\Delta\Gamma_1$	-0,0147	-0,0147
$\Delta\Gamma'_{25}$	-0,0156	-0,0157
$\Delta\Gamma_{12}$	-0,0095	-0,0095

Podemos ver, comparando as duas colunas da Tabela 4, que os resultados não diferem de mais de 1%, o que nos parece um bom acordo.

É importante salientar que os potenciais de deformação calculados para a rede normal e para a deformação de 1% forneceram valores que diferiam somente a partir do quarto algarismo significativo, significando que para compressões des-

ta ordem, a aproximação dos potenciais de deformação é boa, ou dito de outra forma, aqui os efeitos importantes são de primeira ordem.

Por outro lado, quando calculamos as faixas para uma pressão de 5% do parâmetro normal, os potenciais de deformação mudaram bastante com relação aos potenciais de deformação para o cristal normal. Isto significa que para pressões desta magnitude efeitos de segunda ordem passam a dominar o fenômeno.

#### V.4 - Resultados do Presente Trabalho

Foram calculadas, para as duas aproximações do potencial de exchange, as faixas e os potenciais de deformação, para quatro direções de simetria do cristal.

Os resultados para os pontos de alta simetria são mostrados na Tabela 5.

Os valores obtidos por nós são mostrados nas figuras. Na Figura 1, temos as faixas para a aproximação de Slater. Na Figura 2, mostramos o comportamento dos potenciais de deformação referentes às energias da Figura 1. As curvas correspondentes nas duas figuras têm as mesmas numerações.

Nas Figuras 3 e 4 são apresentados os mesmos resultados para a aproximação de Gaspar-Kohn-Sham.

#### V.5 - Comparação com Resultados de Outros Autores

Na literatura encontramos três trabalhos sobre a estrutura eletrônica do Nióbio. O primeiro, de Degran e Twose (19) feito em 1967 onde foi usado o método O.P.W. modificado pela inclusão de orbitais  $d$ . O segundo é um cálculo A.P.W. feito por Mattheiss<sup>(20)</sup> em 1970, na aproximação de Slater para

Tabela 5 - Energias e Potenciais de Deformação para Quatro Direções Principais do Cristal, para  $\alpha=1$  e  $\alpha = 2/3$

	$\alpha = 1$ (Slater)		$\alpha = 2/3$ (G.K.S)	
	$\epsilon$	$C$	$\epsilon$	$C$
$\vec{k}$ (0,0,0)				
$\Gamma_1$	-0,976	-0,177	-0,955	-0,236
$\Gamma'_{25}$	-0,563	-0,161	-0,462	-0,251
$\Gamma_{12}$	-0,378	-0,059	-0,261	-0,152
$\vec{k}$ (0,0,1)				
$H_{12}$	-0,878	-0,355	-0,836	-0,450
$H'_{25}$	-0,201	-0,067	-0,044	-0,003
$H_{15}$	0,181	-0,236	0,218	-0,163
$\vec{k}$ ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ )				
$P_4$	-0,666	-0,321	-0,596	-0,238
$P_3$	-0,317	-0,002	-0,178	-0,084
$P_4$	0,304	0,241	0,307	0,286
$\vec{k}$ ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ )				
$N_1$	-0,854	-0,375	-0,810	-0,491
$N_2$	-0,710	-0,253	-0,634	-0,345
$N_1$	-0,394	0,049	-0,354	0,001
$N'_1$	-0,364	-0,028	-0,239	-0,105
$N_1$	-0,325	-0,013	-0,189	-0,095
$N_4$	-0,149	0,118	-0,019	-0,184
$N_3$				

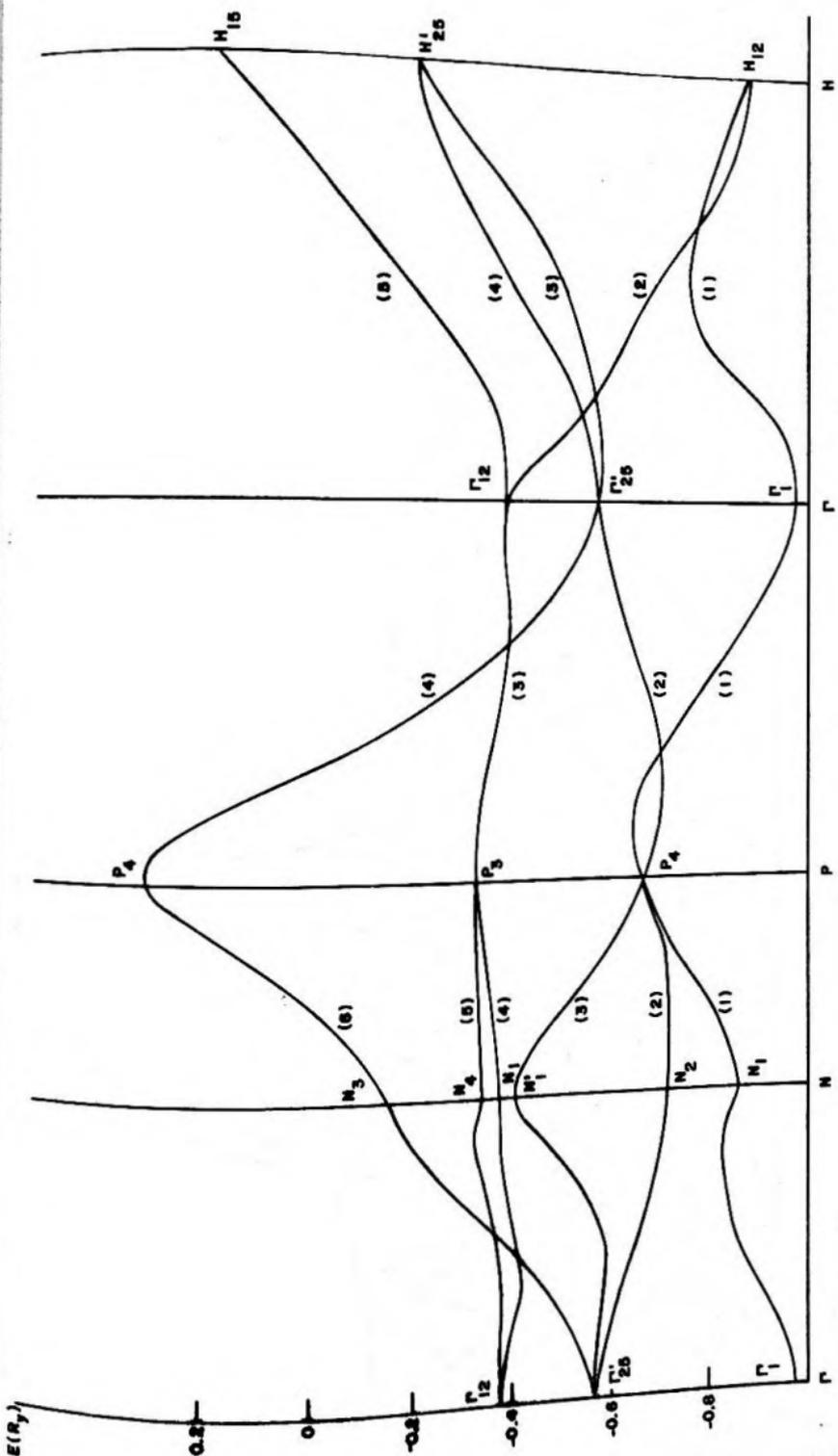


Figura 1 - Diagrama de Faixas do Níbio para a Aproximação de Slater

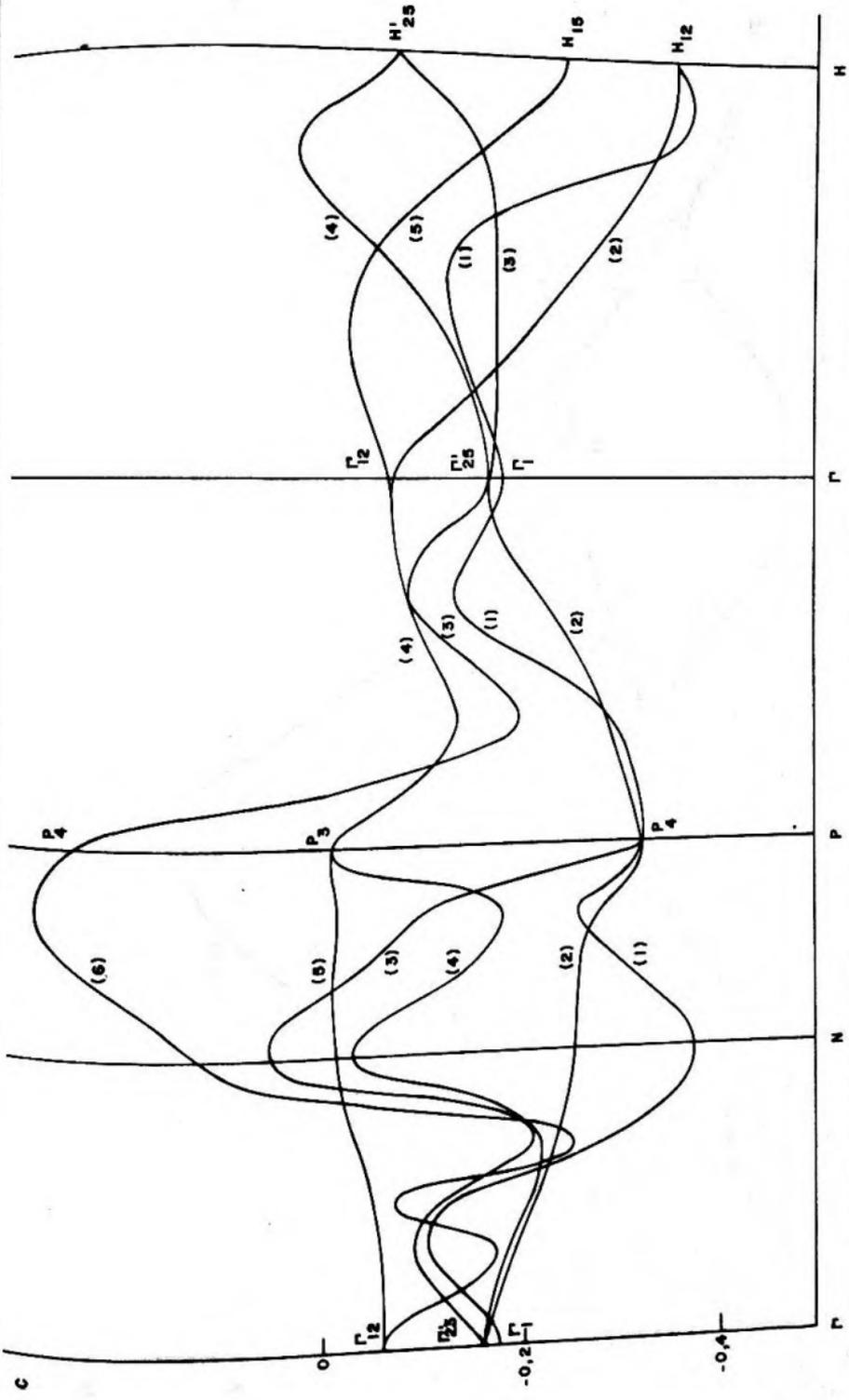


Figura 2 - Diagrama dos Potenciais de Deformação do Nióbio para a Aproximação de Slater

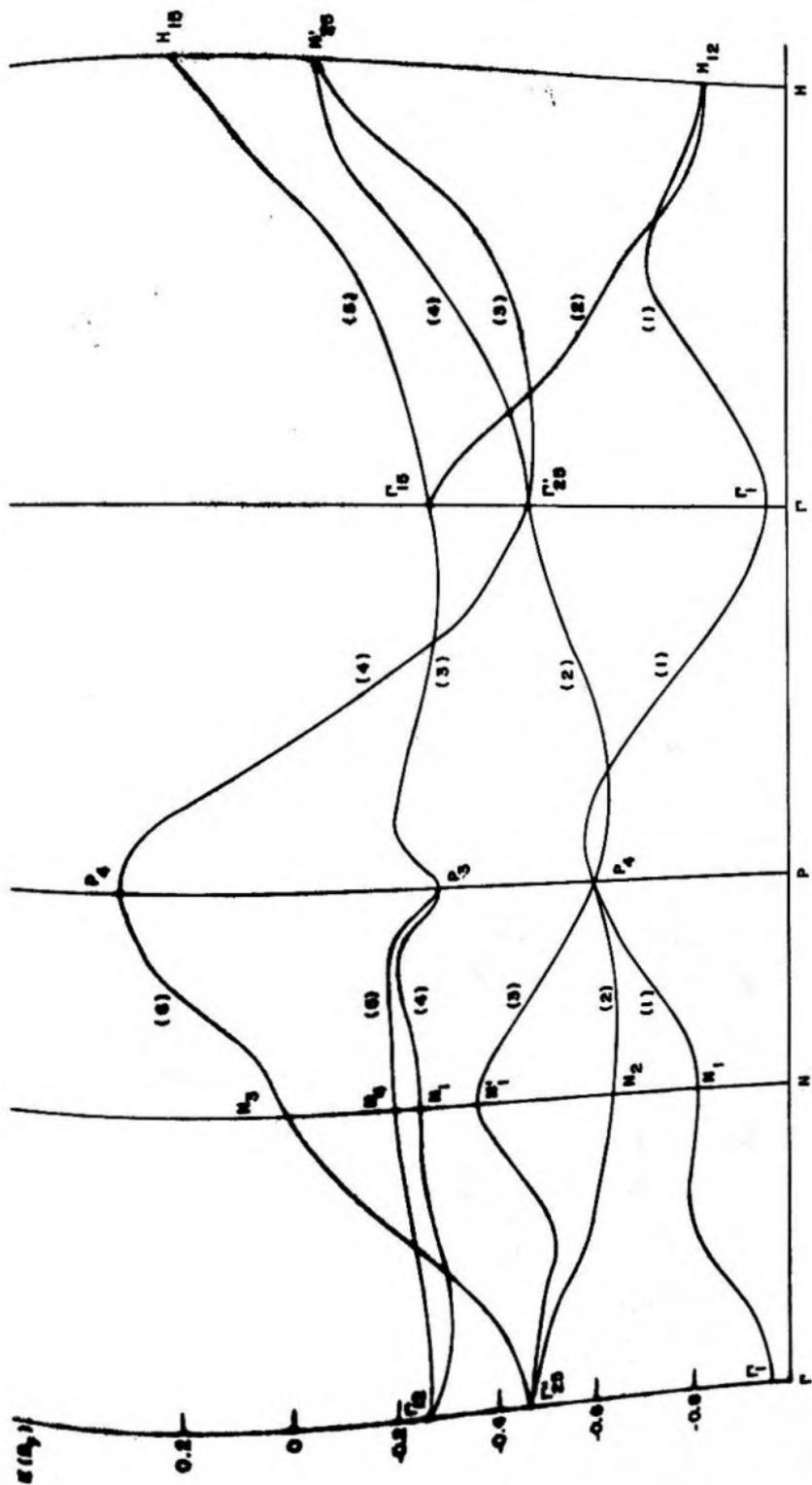


Figura 3 - Diagrama de Faixas de Nióbio para a Aproximação de Gaspar-Kohn-Sham

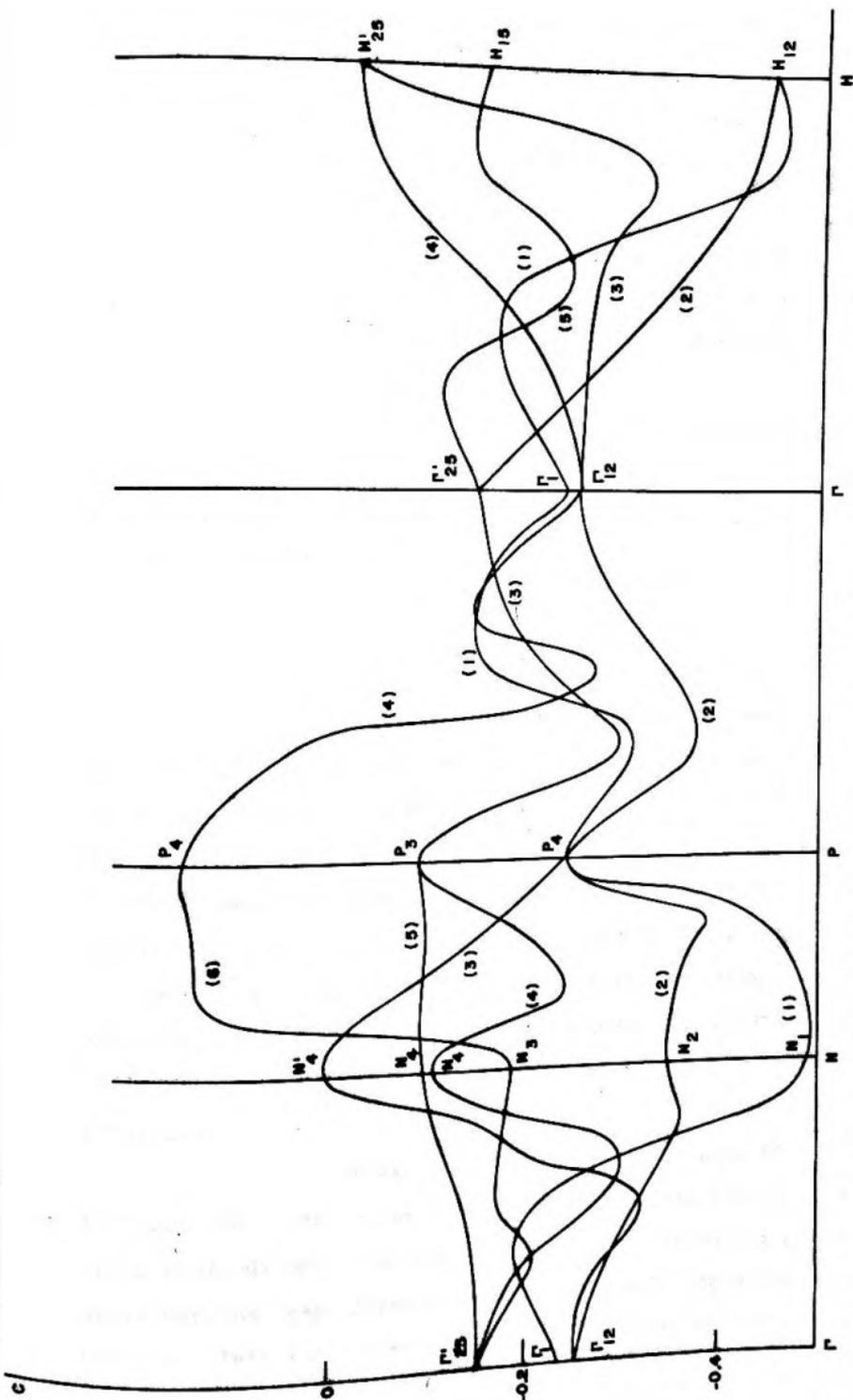


Figura 4 - Diagrama dos Potenciais de Deformação do Nióbio para a Aproximação de Gaspar-Kohn-Sham

o potencial de exchange. Recentemente, Anderson (21) e colaboradores efetuaram o mesmo cálculo usando um programa A.P.W. autoconsistente, para as duas aproximações do potencial de exchange. Este cálculo foi feito para a rede normal e para uma compressão de 5% deste parâmetro.

Na Tabela 6, mostramos alguns "gaps" obtidos por nós para as duas aproximações do potencial de exchange, para a rede normal e para 1% de deformação, e os mesmos "gaps" obtidos pelos autores acima mencionados.

Podemos ver que nossos resultados para  $\alpha=1$  são bastante semelhantes aos de Anderson e Mattheiss. As diferenças que aparecem devem ser decorrentes de diferenças no potencial cristalino usado.

#### V.6 - Conclusões

Uma comparação dos nossos resultados com da dos experimentais poderia ser feita se tivéssemos calculado a densidade de estados, o nível de Fermi e a forma da superfície de Fermi. Isto nos permitiria uma comparação com os resultados de experiências com efeitos magneto-oscilatórios. Tais cálculos foram feitos por Mattheiss e Anderson e estão em acordo com a experiência. Como o nosso cálculo forneceu valores próximos aos destes autores, uma comparação dos nossos resultados com ex experiências deste tipo também forneceriam um bom acordo com a ex experiência.

Mais interessante seria comparar nossos resultados com experiências de reflectância ótica, como função do comprimento de onda e da pressão, pois em experiências deste tipo se mede os "gaps diretos" e sua dependência com o parâmetro da rede. Infelizmente este tipo de experiência não foi encon-

Tabela 6 - Comparação dos nossos Resultados com os Obtidos por Anderson (21), Degran (19) e Mattheiss (20)

	$\Gamma'_{25} - \Gamma_1$	$H'_{25} - \Gamma_1$	$H'_{25} - H_{12}$	$N'_1 - \Gamma_1$		
	$\alpha=1$	0,412	0,775	0,677	0,617	
	$\alpha=2/3$	0,493	0,911	0,792	0,716	
PRESENTE CÁLCULO	$a=0,99 a_0$ {	$\alpha=1$	0,413	0,782	0,695	0,621
		$\alpha=2/3$	0,492	0,925	0,819	0,725
ANDERSON et. al.	$a.c.*$ {	$\alpha=1$	0,308	0,634	0,597	0,527
		$\alpha=2/3$	0,428	0,828	0,755	0,553
		$\alpha=2/3$	0,424	0,917	0,929	0,621
	$\alpha=1$	0,396	0,752	0,673	0,543	
DEGRAN e TWOSE (MOPW)		0,440	0,788	0,672	0,555	
MATTHEISS		$\alpha=1$	0,420	0,770	0,660	0,56

\* a.c. = auto consistente

trado na literatura.

Podemos concluir que os nossos resultados merecem o mesmo grau de confiança que os obtidos por outros autores. Porém, o método pelo qual obtivemos os resultados, uma adaptação do método K.K.R., é muitas vezes superior e mais rápido que o utilizado anteriormente. Para o cálculo de flutuações de energia, a superioridade do método K.K.R. é bem conhecida; para o cálculo dos potenciais de deformação, provamos agora que a superioridade do método K.K.R. ainda prevalece.

A = P = E = N = D = I = C = E = A

OBTENÇÃO DOS FATORES DE ESTRUTURA

$$\Gamma(K, \vec{k})_{\Lambda} = (-i)^L \sum_{\vec{\ell} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\ell}} Y_{\Lambda}(\hat{\ell}) n_L(K\ell) \quad (A.1)$$

definindo

$$\Gamma'(K, \vec{k})_{\Lambda} = \sum_{\vec{\ell} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\ell}} Y_{\Lambda}(\hat{\ell}) n_L(K\ell)$$

Multiplicando-se por  $Y_{\Lambda}(\hat{r}) j_L(Kr)$  e somando em  $\Lambda$ , podemos escrever para  $|\vec{r}| < |\vec{\ell}|$

$$\begin{aligned} - \sum_{\Lambda} Y_{\Lambda}(\hat{r}) j_L(Kr) \Gamma'(K, \vec{k})_{\Lambda} &= \sum_{\vec{\ell} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\ell}} \frac{\cos K|\vec{r}-\vec{\ell}|}{4\pi K|\vec{r}-\vec{\ell}|} = \\ &= \sum_{\vec{\ell}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\ell}} \frac{\cos K|\vec{r}-\vec{\ell}|}{4\pi K|\vec{r}-\vec{\ell}|} - \frac{\cos Kr}{4\pi Kr} \end{aligned} \quad (A.2)$$

Usando a forma integral:

$$\frac{\cos Kr}{Kr} = \frac{1}{K} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-\{r^2\xi^2 - K^2/4\xi^2\}} d\xi$$

Se separamos esta integral em duas, uma de 0 até G e outra de G até  $\infty$ , a segunda fica com a forma da função erro complementar. Procurando um valor de G conveniente, pode-se desprezar a segunda integral sem cometer um erro apreciável. O valor de G, então, é escolhido o menor para o qual os autovalores do problema ficam invariantes.

Podemos, então, escrever:

$$\sum_{\vec{l}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}} \frac{\cos K|\vec{r}-\vec{l}|}{4\pi K|\vec{r}-\vec{l}|} = \sum_{\vec{l}} \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}}}{2K\pi^{3/2}} \int_0^G e^{-\{|\vec{r}-\vec{l}|^2\xi^2 - K^2/4\xi^2\}} d\xi$$

Escrevendo esta soma na rede recíproca

$$= \sum_{\vec{g}} e^{i(\vec{k}+\vec{g}) \cdot \vec{r}} f_{\vec{g}}$$

com

$$f_{\vec{g}} = \frac{1}{K} \frac{e^{-\frac{|\vec{k}+\vec{g}|^2 - K^2}{4G^2}}}{|\vec{k}+\vec{g}|^2 - K^2}$$

ficamos com

$$\sum_{\vec{l}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}} \frac{\cos K|\vec{r}-\vec{l}|}{4\pi K|\vec{r}-\vec{l}|} = \sum_{\vec{g}} \frac{e^{i(\vec{k}+\vec{g}) \cdot \vec{r}}}{\Omega K} \frac{e^{-\frac{|\vec{k}+\vec{g}|^2 - K^2}{4G^2}}}{|\vec{k}+\vec{g}|^2 - K^2}$$

Substituindo esta última expressão em (A.2), expandindo a onda plana  $e^{i(\vec{k}+\vec{g}) \cdot \vec{r}}$  em harmônicas esféricas e identificando os termos, obtemos

$$\Gamma(K, \vec{k})_{\Lambda} = \frac{\cotg Kr}{4\pi} \delta_{\Lambda,0} - \frac{4\pi}{\Omega K j_L(Kr)} \sum_{\vec{g}} \frac{e^{-\frac{|\vec{k}+\vec{g}|^2 - K^2}{4G^2}}}{|\vec{k}+\vec{g}|^2 - K^2} j_L(|\vec{k}+\vec{g}|r) Y_{\Lambda}(\hat{k}+\hat{g})$$

A obtenção do fator de estrutura para o caso  $\epsilon < V_{II}$  segue o mesmo procedimento e não o repetiremos aqui.

A-P-E-N-D-I-C-E

MÉDIA ESFÉRICA EM TORNO DE UM CENTRO,  
DE UMA FUNÇÃO ESFERICAMENTE SIMÉTRICA EM TORNO DE OUTRO CENTRO

Consideremos  $f(\xi)$  esfericamente simétrica em torno de  $O'$ . A média esférica de  $f(\xi)$  em torno de outro centro  $O$  que dista  $|\vec{\lambda}|$  de  $O'$  é dado por

$$\begin{aligned}\bar{f}(r) &= \frac{\iiint f(\xi) r^2 \sin\theta \, d\theta \, d\phi}{\iiint r^2 \sin\theta \, d\theta \, d\phi} = \frac{1}{2} \int_0^\pi f(\xi) \sin\theta \, d\theta \\ &= \frac{1}{2r|\vec{\lambda}|} \int_{|r-|\vec{\lambda}||}^{r+|\vec{\lambda}|} \xi f(\xi) \, d\xi\end{aligned}$$

onde  $O$ ,  $O'$ ,  $\vec{\lambda}$  e  $\vec{r}$  são mostrados na figura abaixo.

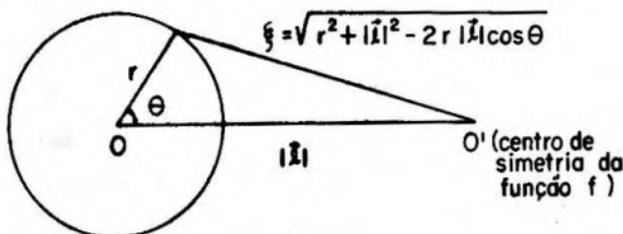


Figura 5

então,

$$\bar{f}(r) = \frac{1}{2r|\vec{\lambda}|} \int_{|r-|\vec{\lambda}||}^{r+|\vec{\lambda}|} \xi f(\xi) \, d\xi$$

R E F E R E N C E S

1. E. Wigner and F. Seitz, Phys. Rev. 43, 804 (1933).
2. J.C. Slater, Phys. Rev. 45, 794 (1934).
3. G.E. Kimball, J. Chem. Phys. 3, 560 (1935).
4. W. Shockley, Phys. Rev. 52, 866 (1937).
5. S.L. Altmann and C.J. Bradley, Proc. Phys. Soc. 86, 915 (1965).
6. J.R. Leite, B.I. Bennett and F. Herman, Phys. Rev. B12, 1466 (1975).
7. J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 151 (1937).
8. R.S. Leigh, Proc. Phys. Soc. (London) 69, 388 (1956).
9. H. Schlosser and P.M. Marcus, Phys. Rev. 131, 2529 (1963).
10. L.G. Ferreira, J.R. Pereira, D. Lida and A. Agostinho, J. Phys. C (London) 7, 1076 (1974).  
L.G. Ferreira, M.J. Oliveira, E.Z. Silva, G.M. Graça and B. J.O. Franco, J. Phys. C (London) 8, 992 (1975).
11. J. Korryng, Physica 13, 392 (1947).
12. W. Kohn and N. Rostoker, Phys. Rev. 94, 1111 (1954).
13. F.S. Ham and B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
14. K.H. Johnson, Phys. Rev. 150, 429 (1966).
15. B. Segall and F.S. Ham, *Methods in Computational Physics*, N. York, Acad. Press, Vol. 8, p. 251 (1968).
16. L.F. Mattheiss, J.H. Wood and A.C. Switendick, *Methods in Computational Physics*, N. York, Acad. Press, Vol. 8, p. 63 (1968).
17. K.H. Johnson, J. Chem. Phys. 45, 3085 (1966).
18. J.W.D. Connolly and K.H. Johnson, Chem. Phys. Let. 10, 616 (1971).
19. R.A. Degran and W.D. Twose, Phys. Rev. 164, 993 (1967).

20. L.F. Mattheiss, Phys. Rev. B1, 373 (1970).
21. J.R. Anderson, D.A. Papaconstantopoulos, J.W. McCaffrey and J.E. Schirber, Phys. Rev. B7, 5115 (1973).
22. D. Lida, Tese de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da USP (1972).
23. M.J. Oliveira, Tese de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da USP (1975).
24. J.R. Pereira, Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Física da USP (1971).
25. L.G. Ferreira, "Descrição do Método A.P.W. na sua Forma Mais Simples", catálogo USP (1970).
26. J.C. Slater, *Methods in Computational Physics*, N.York, Acad. Press, Vol. 8, p. 1 (1968).
27. L.G. Ferreira, Notas do curso "Técnicas de Muitos Corpos no Estado Sólido", Instituto de Física da USP (1973).
28. L.G. Ferreira, A. Agostinho Neto and D. Lida, a ser publicado no Phys. Rev. B.
29. H. Jones, *Theory of Brillouin Zones and Electronics States in Crystals*, Amsterdam, North Holland Publishing Co. (1962).
30. J.C. Slater, *Solid State and Molecular Theory: A Scientific Biography*, New York, John Wiley & Sons (1975).
31. C. Herring and E. Vogt, Phys. Rev. 101, 944 (1956).
32. J.M. Ziman, *Electrons and Phonons*, London, Oxford University Press (1960).
33. K. Watari, Tese de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da USP (1975).
34. A. Agostinho Neto, Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Física da USP (1975).
35. P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge, Phyl. Soc., 26, 376 (1930).
36. J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
37. W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A140, 1133 (1965).

38. J.P. Desclaux, D.F. Mayers and F. O'Brien, *J. Phys. B, Atom. Molec. Phys.* 4, 631 (1971).
39. C. Kittel, *Quantum Theory of Solids*, New York, John Wiley & Sons (1963).

38. J.P. Desclaux, D.F. Mayers and F. O'Brien, *J. Phys. B, Atom. Molec. Phys.* 4, 631 (1971).
39. C. Kittel, *Quantum Theory of Solids*, New York, John Wiley & Sons (1963).